

## 耐候防腐涂层的动态力学行为研究

尹磊<sup>1,2</sup>, 冯圣玉<sup>1</sup>, 吴苏友<sup>2</sup>, 赵云鹏<sup>2</sup>

(1. 山东大学化学与化工学院, 山东 济南 250010; 2. 中国兵器工业集团第53研究所, 山东 济南 250031)

**[摘要]** 为了考察耐候防腐涂层在承受应力时性能的变化情况, 采用DMA(动态力学分析)方法评价了几种耐候防腐涂层的动态力学性能, 研究了贮存模量、消耗模量和 $\tan\delta$ 三个动态参数和温度之间的关系。揭示了几种涂料体系的结构与组成对涂膜的力学性能和耐化学试剂性能的影响。分析结果表明: 采用DMA方法可以分析比较耐候防腐涂料的不同性能特征: 具有均一交联的涂膜的聚氨酯涂料和环氧涂料能提供较好的耐化学介质性, 具有不均一交联涂膜的聚氨酯涂料具有较好的低温柔韧性。此项研究可为防腐涂料在车辆上的合理应用提供理论依据。

**[关键词]** 防腐涂层; 动态力学性能; 聚氨酯涂料; 环氧树脂涂料

**[中图分类号]** TQ63

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2007)01-0025-03

## Dynamic Mechanical Analysis of Durable and Anticorrosive Coatings

YIN Lei<sup>1,2</sup>, FENG Sheng-yu<sup>1</sup>, WU Su-you<sup>2</sup>, ZHAO Yun-peng<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250010, China;

2. No. 53 Institute of China Ordnance Industry Group, Jinan 250031, China)

**[Abstract]** Several durable and anticorrosive coatings were evaluated using DMA in order to investigate the properties variation of these coatings during the stress. The relationship between modulus and temperature as well as  $\tan\delta$ -T were studied. DMA investigations revealed that structures and formation had a great influence on the mechanical properties and the chemical agent resistance of coatings. The results indicate that different characteristic properties can be compared to using DMA: the more uniformly cross-linked polyurethane coating and epoxy coating provide the best chemical agent resistance, the poor uniformly cross-linked polyurethane coating provides the best mechanical properties.

**[Key words]** Anticorrosive coating; DMA; Polyurethane coating; Epoxy coating

## 0 引言

我国东南沿海区域的气候环境具有高温、高湿热、高盐雾和高辐射的特点, 这对在这些地区长期服役的车辆表面防腐涂层的耐环境性能提出了较高要求<sup>[1]</sup>。同时, 车辆在海洋环境下行动时, 常常受到各种力的冲击与摩擦。其表面防腐涂层在承受各种应力的情况下, 各种性能会发生很大变化。为确保车辆用防腐涂层的高效性, 有必要对漆膜在动态负荷下的性能变化情况进行深入研究。

DMA(动态力学分析)是在程序控制温度下, 测量在振动负荷下的动态模量与温度关系的一种技术, 也就是测量动态粘弹性随温度的变化情况<sup>[2]</sup>。漆膜是聚合物或聚合物混合物和它们的颜料增强体, 具有粘弹性<sup>[3]</sup>。近年来, 国内外许多研究人员用DMA的方法研究高分子材料的动态粘弹行为<sup>[4,5]</sup>。本文选择了几种自制的防腐涂料, 采用DMA对涂膜的动态性能进行研究, 用来揭示树脂结构与涂料力学性能和耐环境性能的关系, 为防腐涂料在车辆防护中的广泛应用提供理论依据。

**[收稿日期]** 2006-10-03

**[作者简介]** 尹磊(1972-), 女, 山东济宁人, 高级工程师, 在读硕士, 主要从事表面技术研究。

## 1 试验部分

### 1.1 原材料名称及规格

环氧树脂防腐涂料1、环氧树脂防腐涂料2、聚氨酯防腐涂料1、聚氨酯防腐涂料2、聚氨酯防腐涂料3、过氯乙烯涂料, 均为自制。在本文的叙述中, 将以“EPn”代表环氧树脂涂料, 以“PU<sub>n</sub>”代表聚氨酯涂料, “n”为数字代号。

### 1.2 样品制备

将自制的几种防腐涂料分别调整到合适的黏度, 喷涂到聚酯薄膜上, 涂膜表干后, 放入80℃烘箱中干燥2h, 干膜厚度控制在150 $\mu\text{m}$ 。然后将漆膜在常温下放置1周后, 把漆膜从聚酯薄膜取下, 做成无支撑薄膜, 放入干燥器中待用。

### 1.3 测试仪器

采用德国NETZSCH NMA242C型动态粘弹谱仪, 工作频率1Hz, 升温速率2.0℃/min。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 漆膜动态力学性能的变化趋势

图1为3种聚氨酯涂料的贮存模量与温度关系图。由图可

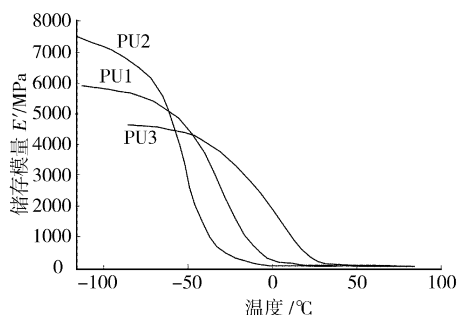


图1 聚氨酯涂料贮存模量和温度的关系图

Figure 1 Storage modulus as function of temperature for polyurethane coatings

看出,当温度低于 $-120^{\circ}\text{C}$ 时,PU1、PU2和PU3的贮存模量基本保持不变。说明在较低的温度下,三种漆膜都处于玻璃态,链段基本处于“冻结”状态。当温度超过 $-120^{\circ}\text{C}$ 后,PU2漆膜的贮存模量明显下降。这说明漆膜中的小分子链段开始运动了。而此温度下PU1和PU3漆膜的贮存模量基本保持不变,漆膜仍在玻璃态。当温度超过 $-90^{\circ}\text{C}$ 后,PU2漆膜的贮存模量明显下降,说明PU2分子中的链段也已开始运动。对于PU3,当温度低于 $-60^{\circ}\text{C}$ 时,漆膜一直处于玻璃态。当温度超过 $-60^{\circ}\text{C}$ 后,漆膜中的链段才开始运动。从以上数据可得出,当温度低于 $-60^{\circ}\text{C}$ 时,PU3的链段处于“冻结”状态,而PU1和PU2中的链段就已开始运动。由此可知,PU3在低温下,柔韧性比PU1和PU2要差。从图1还可以看出,PU2在 $0^{\circ}\text{C}$ 以下,整个漆膜已进入橡胶态区,故在3种聚氨酯涂料中,PU2的低温柔力学性能最好。

图2为常用过氯乙烯涂料的动态力学谱图。从图中可以看出,该涂料的最大贮存模量为 $1400\text{MPa}$ ,不及聚氨酯涂料的 $1/3$ ,消耗模量也低。与聚氨酯涂料相比,强度与耐冲击性都不如前者。该涂料的试验样片在 $120^{\circ}\text{C}$ 时断裂。这也是目前我国特种车辆用涂料用高性能聚氨酯涂料代替过氯乙烯涂料的原因。

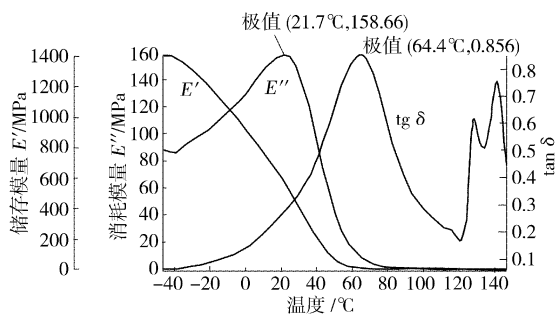


图2 过氯乙烯涂料的 DMA 谱图

Figure 2 DMA graphs of perchloroethylene coating

图3和图4为环氧树脂涂料的动态力学谱图。从图中可以看出,两种涂料 $E'-T$ 的走向与聚氨酯的曲线的走向相似。最大贮存模量比聚氨酯涂料稍低或者相当。也是一种强度与韧性都很好的涂料<sup>[6]</sup>。只是两种涂料的链段开始活动的温度都接近 $0^{\circ}\text{C}$ ,比聚氨酯涂料的温度要高。由此可得出环氧树脂涂料的低温柔韧性不如聚氨酯涂料,这与实际的试验结果一致。

## 2.2 聚氨酯涂料中的软硬段类型对动态力学性能的影响

图5为聚氨酯涂料的消耗模量 $E''-T$ 的关系图,从图可看

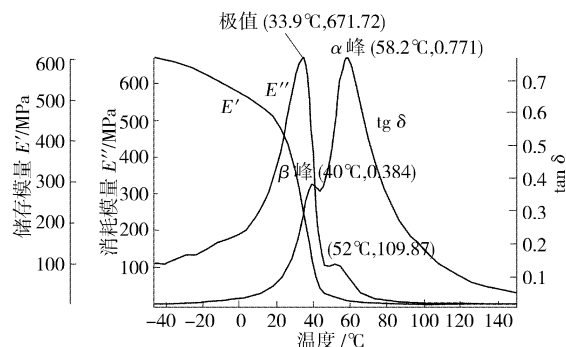


图3 环氧涂料1的 DMA 谱图

Figure 3 DMA graphs of the first epoxy coating

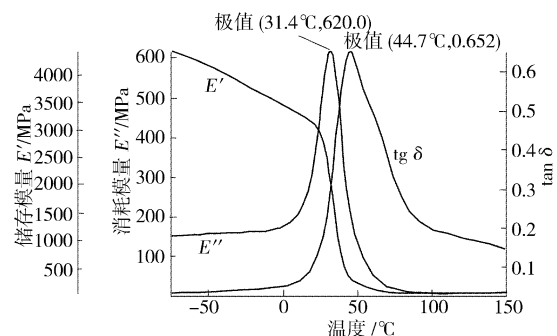


图4 环氧涂料2的 DMA 谱图

Figure 4 DMA graphs of the second epoxy coating

出,PU1在较宽的温度范围( $-100^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$ )内呈现一个非常宽的 $E''$ 的转变,最大消耗模量为 $510.38$ 。PU2在( $-120 \sim 20^{\circ}\text{C}$ )的范围内呈现宽的 $E''$ 的转变,最大消耗模量为 $678.38$ 。PU1软段中的刚性的苯环存在,影响了链段的运动,必须在温度较高的情况下才能运动,这就是PU1比PU2温度窄的原因。PU3的最大消耗模量为 $456.20$ ,在( $-40 \sim 30^{\circ}\text{C}$ )温度范围内呈现尖陡的 $E''$ 的转变。PU3的硬段中含有不易活动的双键,使得其温度范围更窄。比较这三组数据可知,PU2在遭受外力时,与耗能有关的聚合物链活动性强,说明该涂料吸收与冲击有关的能量的能力强,因而耐冲击性强,柔韧性好。这个结果与常规实验通过测试冲击强度和柔韧性的结果相符合。从动态力学 $E''-T$ 图中还可以得到低温下的消散模量的数值,从中很容易比较漆膜低温柔韧性的好坏。

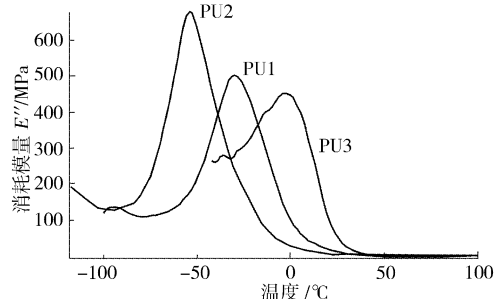


图5 聚氨酯涂料消耗模量与温度关系图

Figure 5 Loss modulus as function of temperature for polyurethane coatings

在图6的 $\tan\delta-T$ 的关系曲线中,PU1的玻璃化温度 $T_{g1}$ 为 $3.3^{\circ}\text{C}$ ,PU2的玻璃化温度 $T_{g2}$ 为 $-21.4^{\circ}\text{C}$ ,两种温度都小于室

温,漆膜的使用温度在  $T_g$  的高温一侧,可用作弹性涂层。PU3 的玻璃化转化温度  $T_g$  为  $30.9^\circ\text{C}$ 。通常的使用温度在  $\tan\delta$  曲线的低温一侧。PU1 的  $\tan\delta$  的最大值为 0.597, PU2 的  $\tan\delta$  最大值为 0.510, PU3 的  $\tan\delta$  最大值为 1.105。将三种涂料  $\tan\delta$  最大值一半所对应的两个温度值分别称为  $T_1$  和  $T_2$ , 三种涂料  $T_1$  到  $T_2$  间的温度宽度分别是: PU1 的为  $(-25 \sim 30^\circ\text{C})$ , PU2 的为  $(-50 \sim 10^\circ\text{C})$ , PU3 的为  $(15 \sim 55^\circ\text{C})$ 。从以上数据可以看出 PU2 具有最宽大的  $\tan\delta$  转变,表明其内部分子链交联的不均匀程度最大。这可能是在漆膜的固化反应中,除了聚氨酯成分外,还有其它副反应存在,引起内部的微相分离的程度加大。在低温下,小分子链段容易运动,因而低温力学性能优良。PU3 具有最陡峭的  $\tan\delta$  转变,与前两种相比较,其内部分子链的交联比较均匀。所形成的漆膜比较致密,因而具有较高的耐化学介质性。经分析可知,前两种聚氨酯涂料由于有较好的低温柔韧性,故可以用在橡胶基材等柔性基材上。PU3 的  $E''$  转变和  $\tan\delta$  转变窄,柔韧性不及 PU1、PU2 两种涂料,耐化学介质比 PU1、PU2 好,故广泛应用在钢铁的防腐中。

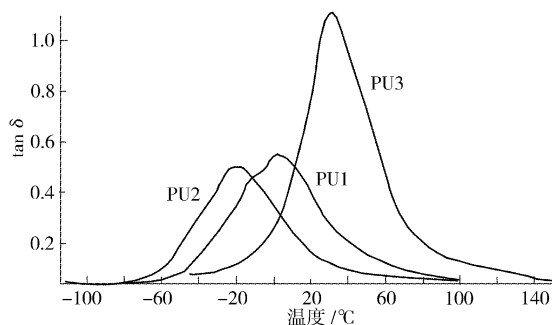


图6 聚氨酯涂料  $\tan\delta$ - $T$  的关系图

Figure 6  $\tan\delta$  as function of temperature for polyurethane coatings

### 2.3 共混改性对产物动态力学性能的影响

图3为橡胶改性环氧树脂涂料的动态力学图谱,图4为环氧树脂涂料的动态力学谱图。在图4中只有一个玻璃化转变峰,而图3中出现了两个玻璃化转变峰,一个位于  $58.2^\circ\text{C}$ ,为主峰  $\alpha$  峰,一个位于  $40^\circ\text{C}$  为  $\beta$  峰。分别对应于不相容的共混物。从图上可以看出经过共混改性的漆膜 EP1 的消耗模量的最大值比未改性的涂料 EP2 有所增加,同时  $E''$  转变和  $\tan\delta$  转变的温度跨度也有所加宽。说明改性后,漆膜的力学性能特别是柔韧性有所提高,而改性后的  $E''$  转变和  $\tan\delta$  转变的尖锐趋势没改变,表明并没影响漆膜的耐化学介质性能。从动态力学分析可知,这两种涂料都是耐化学试剂性优良的防腐涂料,同时共混改性解决了高固体分涂料柔韧性差的问题,满足车辆对涂料的力学性能和防腐性能的要求。

### 2.4 $\Delta E'$ 对漆膜性能的影响

漆膜的力学性能包括硬度、柔韧性、耐冲击性均受交联密度的影响<sup>[7-8]</sup>。贮存模量  $E'$  是对材料刚度的测量,可用来提供聚合物分子量、固化度和交联密度等信息。玻璃化转变前后平坦区域贮存模量的差 ( $\Delta E'$ ) 与交联密度的大小有关,  $\Delta E'$  越小,所对应的交联密度越大<sup>[9]</sup>。从图1的聚氨酯涂料  $E'$ - $T$  的关系图中可知,  $\Delta E'_1$  为 5836 MPa,  $\Delta E'_2$  为 7530 MPa,  $\Delta E'_3$  为 4400 MPa。  $\Delta E'_3$  最小,所对应的交联密度最大。结果表明 PU3 的交联密度大,所形成的漆膜相对致密,耐化学介质性能优良。这与通过损

耗转变分析的结果一致。

## 3 结论

通过以上的研究,可以得出以下结论:

1) 用 DMA 方法可以分析比较目前耐候防腐涂料的不同性能特征。具有不均一交联涂膜的两种聚氨酯涂料力学性能,特别是冲击性能和低温柔韧性优异,可用于橡胶的防护;具有均一交联的涂膜的环氧树脂涂料和聚氨酯涂料耐化学介质性好,可用于金属的防腐。

2) 与常用的研究方法相比较, DMA 的研究周期短,并且可以定性地看出涂料低温下的力学性能。

3) 该项研究,可为防腐涂料在车辆上的合理应用提供理论依据。

### [参考文献]

- [1] 周海晖, 许岩, 罗胜联, 等. 我国防腐蚀涂料的现状及其发展[J]. 表面技术, 2002, 31(1): 5-8
- [2] 邓延慧, 胡少强, 刘国明. 聚氨酯减震材料的动态力学分析[J]. 河南化工, 2000, 6: 13-14
- [3] 姜英涛. 涂料基础[M]. 2. 北京: 化学工业出版社, 2003. 173
- [4] David Suleiman, Yossef A Elabd, Eugene Napadensky, et al. Thermogravimetric characterization of sulfonated poly(styrene-isobutylene-styrene) block copolymers; effects of processing condition [J]. Thermochimica Acta, 2005, 430: 149-154
- [5] Dawn M Crawford, Robert G Bass, Thomas W Hass. Strain effects on thermal transitions and mechanical properties of thermoplastic polyurethane elastomers [J]. Thermochimica Acta, 1998, 323: 53-63
- [6] 于晓辉, 朱晓云, 郭忠诚, 等. 鳞片状锌基环氧富锌重防腐涂料的研制[J]. 表面技术, 2005, 34(1): 53-55
- [7] Marold B, Funke W. Determination of the glass transition temperature at polymer surface from the temperature dependence of wetting [J]. progress in organic coating, 1994, (23): 287-297
- [8] Mafi B, Mirabedini S M, Attar M M, et al. Cure characterization of epoxy and polyester clear powder coating using differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical thermal analysis [J]. progress in organic coating, 2005, (54): 164-169
- [9] Dawn M. Crawford, John A. Escarsega. Dynamic mechanical analysis of novel polyurethane coating for military applications [J]. Thermochimica Acta, 2000, 357-358: 161-168

## 《表面技术》杂志

### 欢迎刊登广告

电话/传真: 023 - 68792193 68793154

E-mail: wjqkbm@vip.163.com